

10/549294

DOCKET NO.: 278426US0PCT

JC17 Rec'd PCT/PTO 16 SEP 2005

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Mitsugu ABE, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/03642

INTERNATIONAL FILING DATE: March 18, 2004

FOR: MATERIAL FOR PURIFICATION OF SEMICONDUCTOR POLISHING SLURRY,
MODULE FOR PURIFICATION OF SEMICONDUCTOR POLISHING SLURRY AND PROCESS
FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR POLISHING SLURRY

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2003-074581	18 March 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/03642. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

18. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月18日
Date of Application:

出願番号 特願2003-074581
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-074581]

REC'D 13 MAY 2004

WIPO PCT

出願人
Applicant(s):

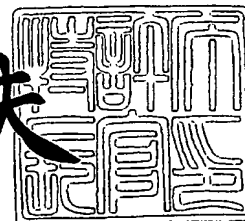
野村マイクロ・サイエンス株式会社
丸善薬品産業株式会社
株式会社ニチビ
キレスト株式会社
中部キレスト株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 DNM03-004

【提出日】 平成15年 3月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B24B 37/00

【発明の名称】 半導体研磨スラリー精製用素材、半導体研磨スラリー精製用モジュールおよび半導体研磨スラリーの精製方法

【請求項の数】 11

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県厚木市岡田2丁目9番8号 野村マイクロ・サイエンス株式会社内

 【氏名】 阿部 嗣

【発明者】

 【住所又は居所】 三重県四日市市日永東三丁目3番3号 中部キレスト株式会社四日市工場内

 【氏名】 伊藤 治

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市花畑一丁目12番22号

 【氏名】 荻津 昌明

【特許出願人】

 【識別番号】 000245531

 【氏名又は名称】 野村マイクロ・サイエンス株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 595046919

 【氏名又は名称】 丸善薬品産業株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 000134936

 【氏名又は名称】 株式会社ニチビ

【特許出願人】

【識別番号】 592211194

【氏名又は名称】 キレスト株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 596148629

【氏名又は名称】 中部キレスト株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077849

【弁理士】

【氏名又は名称】 須山 佐一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014395

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9804883

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体研磨スラリー精製用素材、半導体研磨スラリー精製用モジュールおよび半導体研磨スラリーの精製方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繊維基材の少なくとも表面に、金属キレート形成能を有する官能基が固定化されていることを特徴とする半導体研磨用スラリー中に存在する金属イオンの除去に用いられる半導体研磨スラリー精製用素材。

【請求項 2】 金属キレート形成能を有する官能基が、アミノカルボン酸類を含む基、ヒドロキシルアミン類を含む基、リン酸類を含む基、チオ化合物類を含む基および、これらの基の酸型官能基の少なくとも 1 部がアルカリ金属塩またはアンモニウム塩とされた基から選ばれた少なくとも 1 種の基であることを特徴とする半導体研磨用スラリー中に存在する金属イオンの除去に用いられる請求項 1 記載の半導体研磨スラリー精製用素材。

【請求項 3】 金属キレート形成能を有する官能基が、アミン類を含む基であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体研磨用スラリー中に存在する金属イオンの除去に用いられる半導体研磨スラリー精製用素材。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の半導体研磨スラリー精製用素材のうち、基材および／または官能基が異なる 2 種以上の前記半導体研磨スラリー精製用素材を層状に積層し、または混合してなることを特徴とする半導体研磨用スラリー中に存在する金属イオンの除去に用いられる半導体研磨スラリー精製用素材。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の半導体研磨スラリー精製用素材を、自己支持可能なシート状もしくはフェルト状に形成してなることを特徴とする半導体研磨用スラリー中に存在する金属イオンの除去に用いられる半導体研磨スラリー精製用素材。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の半導体研磨スラリー精製用素材を、研磨スラリーの流入口および流出口を備えた容器内に研磨スラリーの流れが通過可能に内装してなることを特徴とする半導体研磨スラリー精製用モジュール。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の研磨スラリー精製用素材を、半導体研磨スラリーの流入口および流出口を備えた容器内の前記研磨用スラリーの流れが通過するフィルターもしくはストレーナで仕切られた領域内に流動可能な状態で配置してなることを特徴とする半導体研磨スラリー精製用モジュール。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 5 に記載の半導体研磨スラリー精製用素材ならびに請求項 6 および 7 記載の半導体研磨スラリー精製用モジュールの少なくとも 1 つに、被処理半導体研磨スラリーを通液させ、被処理半導体研磨スラリー中に存在する金属を除去した後、その全部を半導体研磨を行っている工程に供給するか、あるいはその少なくとも一部もしくは全部を、もとの半導体研磨スラリーに再度導入し循環を行った後に、半導体研磨を行っている工程に供給することを特徴とする半導体研磨用スラリーの精製方法。

【請求項 9】 精製する半導体研磨スラリーが酸性の場合は、金属キレート形成能を有する官能基の酸型末端基を酸型（H 型）として、精製する研磨用スラリーがアルカリ性の場合は、金属キレート形成能を有する官能基の酸型末端基をアルカリ金属塩またはアンモニウム塩として、請求項 1、2 および 4 に記載の半導体研磨スラリー精製用素材または請求項 5 および 6 記載の半導体研磨スラリー精製用モジュールの少なくとも 1 つに、被処理半導体研磨スラリーを通液させて、被処理半導体研磨スラリー中に存在する金属を除去することを特徴とする請求項 8 に記載の半導体研磨用スラリーの精製方法。

【請求項 10】 被処理半導体研磨スラリーがアルカリ性である場合に、前記金属キレート形成能を有する官能基の酸型末端基を、前記被処理半導体研磨スラリーのアルカリ性を呈する主成分をなしているアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩とすることを特徴とする請求項 8 または 9 記載の半導体研磨用スラリーの製造方法。

【請求項 11】 精製後の半導体研磨スラリーの pH 変化が少なくなるように、予め精製前の半導体研磨スラリーの pH を調整することを特徴とする請求項 8 乃至 9 のいずれか 1 項記載の半導体研磨用スラリーの精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】**【発明の属する技術分野】**

本発明は、半導体製造工程において用いられる研磨用スラリー（半導体研磨用スラリー）中に含まれる金属イオン、例えば鉄、アルミニウム、銅、ニッケル、亜鉛、クロム、マンガン、タングステン等の金属とキレート形成能を有する官能基が繊維基材に固定化された半導体研磨スラリー精製用素材、半導体研磨スラリー精製用モジュールおよびこれらを用いた半導体研磨用スラリーの精製法に関するものである。

【0002】

ここで、半導体製造とはウェーハや液晶・マスク向けのガラスなどの基本素材・製造装置部材を作る工程、さらにこれらの素材を加工して素子やパターンを作るデバイス製造工程を少なくとも含むものである。

【0003】**【従来の技術】**

近年、コンピュータの高速化が急速に進んでくるにつれて、用いられる半導体集積回路（IC）は一段と高集積化してきている。こうしたICの高集積化に適合していくには、配線パターンを微細化すると共に多層積層構造を採用することが必要である。

【0004】

多層積層構造を採用するには、基材となるウェーハそのものや多層積層構造の各層の凹凸をこれまで以上に小さくする必要がある。凹凸による段差が大きくなると、膜形成時の段差部での被覆性（ステップカバレッジ）の悪化、あるいはリソグラフィ工程における段差部でのフォトレジストの塗布膜厚変動など、種々の不具合が生じる可能性がある。多層化におけるこのような問題を回避すべく、基材であるウェーハはもとよりウェーハに形成される各層表面をより平坦化する目的で、スラリーを用いて半導体を研磨することが行なわれている。

【0005】

半導体研磨工程、例えばウェーハ製造工程において、製品としてのウェーハの表面粗さを左右する重要な工程にポリッシング工程がある。これは、スピンドル

に貼り付けたウェーハの表面を、回転テーブル表面の研磨パッドに接触させ、接触部に研磨スラリーを供給しながら回転テーブルを回転させることによって行なわれる。ポリッシング工程で用いられる研磨スラリーは、溶液中に研磨材を分散させたものであり、研磨材としては、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカなどが用いられている。また、ウェーハ表面を化学的にエッチングする効果も持たせるためアルカリ性の溶液が使用されることもある。

【0006】

また、デバイス製造工程において、金属配線層や層間絶縁膜などを多層積層構造とする場合には、各層表面をより平坦化するための半導体研磨の手法としてCMP（化学機械研磨）が用いられている。このCMPは基本的には前記のウェーハ製造のポリッシング工程と類似した装置で行われる。ここで用いられる研磨材としては、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、ヒュームドアルミナ、沈降アルミナ、セリアなどが挙げられる。また、CMP工程では、金属層や層間絶縁膜を化学的にエッチングする効果を持たせるため酸性の溶液が使用されることもある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

半導体研磨用スラリーには、これらの研磨材や、研磨装置もしくは雰囲気からの汚染等に由来して、鉄、アルミニウム、銅、ニッケルのような微量の不純物金属イオンが混入することがある。特許文献1に記載されているように、これらの不純金属イオンを含む半導体研磨用スラリーを用いて例えばシリコンウェーハ等の研磨を行なった場合、特に銅、鉄、ニッケルイオンはシリコン中に拡散し易いため、研磨されたウェーハが不純金属イオンによって汚染されるという問題があった。ちなみに、この問題を回避するためには、銅やニッケル等の研磨用スラリー中の濃度を各々0.01~1ppbとする必要があるといわれている。

【0008】

また、CMP工程での半導体研磨用スラリーは、研磨材コストの低減、排液量減容化による環境負荷の低減、あるいは研磨スラリー交換に伴う諸条件出し時間の削減等を目的にリサイクル使用する試みがなされている。しかしながら、使用

済みの半導体研磨用スラリーには研磨に由来する金属層や層間絶縁膜由来のタングステン、銅、アルミニウムなどの発生物含量が高くなってリサイクルされずに使い捨てにされているのが実情である。

【0009】

そこで、研磨スラリー中の微量金属イオンを除去し、精製して再使用方法も検討されている。かかる精製法の一つとして、イオン交換樹脂を用いて金属イオンを捕捉除去する方法が検討されている。この方法は、比較的簡便に金属イオンを除去できるという利点を有するが、イオン交換基がスルホン酸基（スルフォニル基）あるいはカルボン酸基（カルボキシル基）であるため、pH依存性が高く、しかも金属イオンの吸着選択性が非常に乏しいため、例えばナトリウムイオンやカリウムイオンなどのアルカリ金属イオンが存在すると除去対象となる他の金属イオンの除去効率が顕著に低下するという欠点がある。また、イオン交換樹脂を用いて半導体研磨用スラリーの精製を行なうと、それらの樹脂に固定化された官能基の種類によっては、精製後の研磨スラリーのpHが変化し、研磨性能に大きな影響を与えるという問題もあった。

【0010】

またさらに、特許文献2には、このようなイオン交換樹脂を用いた場合の欠点を改善して、金属イオンの吸着選択性を向上させるためにキレート樹脂を用いて、半導体ウェーハ研磨用スラリー中の重金属を除去する方法が提案されている。

【0011】

しかしながら、キレート樹脂はスチレンージビニルベンゼンなどの剛直な三元架橋構造の重合体にキレート官能基を導入したビーズ状あるいは粒状の形態をしたものであり、極微量の金属を選択的に分離するために必要なビーズ状あるいは粒状のキレート樹脂内部への拡散速度が遅いため、金属イオンの補足速度が低いという問題があった。すなわち、半導体研磨スラリーには、数%に達する高い濃度の研磨材やpH調整剤が含有されているため、一般的な水系における選択分離を目的に開発されたキレート樹脂で半導体研磨スラリーから極微量の金属を選択的に分離しようとしても結果的に効率が悪くなってしまうという問題があった。

【0012】

【特許文献1】

特開平11-186201号公報

【特許文献2】

特開平9-314466号公報

【0013】

本発明は上記のような問題を解決すべくなされたもので、半導体研磨用スラリーを簡単な方法で、pHを変化させることなく、効率よく精製し、例えば半導体ウェーハなどへの金属汚染を可及的に防止するとともに、研磨スラリーのリサイクル使用を支障なく遂行し得る半導体研磨スラリー精製用素材、半導体研磨スラリー精製用モジュールおよびそれを用いた研磨用スラリーの精製方法を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明の半導体研磨用スラリー中に存在する金属イオンの除去に用いられる半導体研磨スラリー精製用素材は、繊維基材の少なくとも表面に、金属キレート形成能を有する官能基が固定化されていることを特徴としている。

【0015】

本発明の精製用素材は、いわゆるイオン交換繊維の範疇に属している。

すなわち、イオン交換用の素材には、形態が粒状であるイオン交換樹脂、形態が膜状のイオン交換膜、形態が繊維状のイオン交換繊維があるが、本発明の半導体研磨スラリー精製用素材はこの分類ではイオン交換繊維に区分される。

【0016】

ちなみに、金属キレート形成能を有する官能基が固定化される素材も、形態が粒状のキレート樹脂と形態が繊維状のキレート繊維に分類され、本発明における金属キレート形成能を有する官能基が固定化されている繊維基材は後者に区分される。キレート繊維は、ビーズ状あるいは粒状のキレート樹脂と比較して有効な表面積が非常に大きくキレート形成性官能基を導入した場合に、金属イオンとの接触効率が非常に高いことから、金属イオンの捕捉速度が非常に高いという特徴を有し

ている。

【0017】

本発明において繊維基材に固定化される金属キレート形成能を有する官能基としては、例えばアミノカルボン酸類（アミノポリカルボン酸類を含む）、アミン類、ヒドロキシルアミン類、リン酸類、チオ化合物類を含む基が好ましい。ここで、アミノカルボン酸類のうちアミノモノカルボン酸類としてはイミノ酢酸、アミノ酢酸が挙げられ、アミノポリカルボン酸類としてはニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラアミン六酢酸、グルタミン酸二酢酸、エチレンジアミン二コハク酸、イミノ二酢酸が挙げられる。アミン類としてはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンポリアミン、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ピロール、ポリビニルアミン、シッフ塩基が挙げられる。ヒドロキシルアミン類としてはオキシム、アミドオキシム、オキシシ（8-オキシキノリン）、グルカミン、ジヒドロキシエチルアミン、ヒドロキサム酸が挙げられる。リン酸類としてはアミノリン酸、リン酸が挙げられる。チオ化合物類としては、チオール、チオカルボン酸、ジチオカルバミン酸、チオ尿素が挙げられる。

【0018】

本発明で使用する上記キレート形成性繊維の基材となる高分子の種類は特に制限されず、繊維化が可能で、しかも金属キレート形成能を有する官能基を導入可能な素材を単独もしくは混合して使用する。例えばセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリオレフィン等である。

【0019】

上記基材に用いる繊維としては、長繊維のモノフィラメント、マルチフィラメント、短繊維の紡績糸あるいはこれらを織物状や編物状に製織もしくは製編した布帛、さらには不織布が例示され、また2種以上の繊維を複合もしくは混紡した繊維や織・編物を使用することもできる。前記したような金属イオンとの接触効率および捕捉速度を考慮すると、使用される繊維、特に長繊維としての単繊維径は好ましくは $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、長さは1

0 mmより長いものが適している。

【0020】

さらに、処理される研磨スラリーとの接触効率を高めるため、上記基材繊維として短繊維状で使用することも有効である。ここで用いられる短繊維の好ましい形状は、長さ0.05～10 mm、好ましくは0.1～3 mmで、単繊維径が1～500 μ m程度、好ましくは5～200 μ mであり、アスペクト比としては1.1～600程度、好ましくは1.5～100程度のものである。

【0021】

必要に応じて5 mmを越える長繊維状のものを使用することもできる。

【0022】

長繊維型の素材はシート状もしくはフェルト状に加工し易い特徴を有しており、一方、短繊維型は長繊維型よりも研磨スラリーとの接触効率が高いという特徴を有している。これらの特徴を勘案した場合、ウェーハ製造のポリッシング工程のように、研磨スラリー中の極低濃度金属イオンの除去を目的とする場合には短繊維型の使用が好ましい。また、デバイス製造のCMP工程のようなウェーハ製造のポリッシング工程では、それほど低い濃度まで金属イオンを除去する必要がなく（研磨スラリー中の金属イオン濃度は一般的に100倍以上）、また、キレート形成性繊維への金属イオンの負荷量が多く、交換頻度が比較的高いような要求に対しては、取扱いが容易なように加工し易い長繊維型の方が好ましい。

【0023】

いずれにしても、細い繊維分子の表面に導入されたキレート形成性官能基の実質的に全てが金属イオンの捕捉に有効に作用するので、キレート樹脂と比較して卓越した金属イオン捕捉能を発揮する。

【0024】

また、処理する半導体研磨用スラリーのpHに応じて、前記酸型官能基の少なくとも1部をアルカリ金属塩またはアンモニウム塩としたものを用いることも可能である。

【0025】

半導体研磨スラリー精製用素材は、1種類を単独で使用することも可能である

が、処理する半導体研磨用スラリーの性状および捕捉する金属の種類に応じて、前記した、異なるキレート形成性官能基あるいは異なる繊維基材・形状のものを二種類以上組み合わせて層状に積層あるいは混合して使用することも可能である。

【0026】

本発明の半導体研磨スラリーの精製方法に適用する具体的な形態としては、前記した半導体研磨用スラリー精製用キレート形成性繊維を容器内に固定的に充填したモジュールが挙げられる。この場合、半導体研磨用スラリー精製用キレート形成性繊維をシート状もしくはフェルト状に成形して、半導体研磨スラリーの流路に配置し、このシート状もしくはフェルト状に成形した繊維素材に半導体研磨用スラリーを通液させるようにしてもよい。

【0027】

また、他の形態としては、例えば短繊維状のキレート形成性繊維を研磨スラリーの流入口および流出口を備えた容器内に流動可能なように充填し、容器外へはフィルターもしくはストレーナで流出しないようにさせたものが挙げられる。

【0028】

いずれの方法も、被処理半導体研磨スラリー中に存在する金属イオンを除去しながら、処理した研磨スラリー全てを半導体研磨を行っている工程に供給したり、あるいは少なくとも一部もしくは全部を、もとの半導体研磨スラリーに再度導入し循環を行い金属イオンの除去レベルをさらに高めた後に、半導体研磨を行っている工程に供給することができる。

【0029】

これによって、半導体研磨用スラリー中に含まれる金属イオンは、キレート形成性繊維基材中に固定化されているキレート形成性官能基に効果的にキレート捕捉される。

【0030】

さらに、本発明の半導体研磨用スラリーの精製方法を適用するにあたっては、精製過程を通じてpHが変わらないようにすることが好ましい。精製過程におけるpHの変化を抑制するには、例えば次のような方法をとることができる。

【0031】

具体的には、精製する研磨スラリーが酸性の場合は、キレート形成性繊維中の金属キレート形成能を有する官能基を酸型（H型）とする方法が、精製する研磨スラリーがアルカリ性の場合は、キレート形成性繊維中の金属キレート形成能を有する官能基をアルカリ金属塩またはアンモニウム塩とする方法が挙げられる。また、キレート形成性繊維中の金属キレート形成能を有する官能基の末端基を、精製する研磨用スラリーのpHを支配している酸型、あるいはアルカリ金属塩またはアンモニウム塩と同一とすることにより、異なる種類の酸、あるいはアルカリ金属塩の増加を防止しながら精製後の研磨用スラリーのpH変化を抑制する方法をとることもできる。

【0032】

また、精製後の研磨スラリーのpH変化を抑制する他の方法としては、キレート形成性繊維を用いた精製後の研磨用スラリーのpH変化を予測して、予め精製前の研磨用スラリーのpHを調整しておく方法が挙げられる。

【0033】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態を添付図面を用いて説明する。図1は本発明に係わる半導体ウェーハの研磨装置の1例を示す概略的に説明する図である。

【0034】

図1において、符号10は、この実施例の半導体ウェーハの研磨装置を示しており、研磨装置10は、研磨装置本体11と研磨スラリーを貯留する研磨スラリータンク12を備えている。研磨装置本体11は、研磨スラリーの受け皿13と、この受け皿13内に配置され、上面に研磨布もしくはパッドを全体を被覆するように貼着した定盤14とから構成されている。

【0035】

定盤14の上部には、研磨布もしくはパッド上に配置したウェーハ15を研磨布もしくはパッド上に押しつける押圧部材16が配置されている。押圧部材16は、ウェーハ15を研磨布もしくはパッド上に押しつけつつ回転軸16aにより自転しつつ定盤14の円周方向に公転してウェーハ15の表面を均一に研磨する

【0036】

定盤 14 上には、研磨スラリー供給管 17 の一端に設けた研磨スラリー流出口 18 が開口し、研磨スラリー供給管 17 の他端側に開口する研磨スラリー吸込み口 19 は研磨スラリートank 12 内に導かれて研磨スラリー 20 内に開口している。また、研磨スラリーの受け皿 13 の底部には受け皿 13 内の研磨スラリーを研磨スラリートank 12 に排出する研磨スラリー回収管 21 が設けられている。研磨スラリー供給管 17 には、三方バルブ（二方弁 2 つでもよい）22 を介して研磨スラリー回収管 23 が接続されその端部は研磨スラリートank 12 上に開口している。

【0037】

さらに、研磨スラリー供給管 17 の三方弁 22 の上流には、金属イオン除去装置 24 が設けられ、さらにその上流に配置されたポンプ 25 により研磨スラリートank 12 から吸い上げられた研磨スラリー 20 中の金属イオンが除去される。

【0038】

この実施の形態では、研磨スラリートank 12 からポンプ 25 で吸上げられた研磨スラリー 20 は、研磨スラリー供給管 17 を通り金属イオン除去装置 24 を経て研磨スラリー流出口 18 から定盤 14 上に注下される。研磨スラリー 20 は、金属イオン除去装置 24 を流過する際、微量存在する金属が除去されているので定盤 14 には金属イオンを含まない研磨スラリーが供給される。

【0039】

定盤 14 上に供給された研磨スラリー 20 は、押圧手段 16 の回転につれて研磨布もしくはパッドとウェーハ 15 間に取り込まれ、押圧部材 16 の加圧下にウェーハの鏡面研磨を行った後、研磨スラリー受け皿 13 に集められ研磨スラリー回収管 21 から研磨スラリートank 12 に回収される。

【0040】

このように、ウェーハ 15 には、金属イオンを含まない研磨スラリーが供給されるので、ウェーハ 15 の金属イオンによる汚染や再付着が抑制される。

【0041】

この研磨スラリーの循環過程において、金属イオン除去装置 24 を通過した研磨スラリー 20 の一部もしくは全部を、研磨スラリーバイパス管 23 を介して研磨スラリータンク 12 へ戻すことができる。金属イオン除去装置 22 を通過した研磨スラリーの金属イオン濃度が、希望濃度よりも高かった場合に、この研磨スラリーバイパス管 23 によって研磨スラリーの一部もしくは全部を研磨スラリータンク 12 に戻し循環させることによって純度を高めた後に、研磨装置本体 11 に供給される。

【0042】

図 2 は、本発明の他の実施形態の要部を示したもので、この実施形態では、研磨スラリータンク 12 が回収した研磨スラリー中の金属で汚染されるのを予め防止するため、研磨スラリーの受け皿 13 から回収された研磨スラリー 20 を研磨スラリータンク 12 に送る研磨スラリー回収管 21 a の途中に金属イオン除去装置 24 a が取り付けられている。同図において、符号 25 a は、ポンプである。

なお、以下の図において、図 1 と共通する部分には同一の符号を付して重複する説明は省略する。

【0043】

図 3 乃至図 6 は、これらの実施形態に用いられる金属イオン除去装置 24 (24 a) の構成例を示したものである。

【0044】

図 3 は、例えば、研磨スラリー流入口 17 a と研磨スラリー流出口 17 b とを有する容器内に本発明のキレート繊維を充填して構成した金属イオン除去装置 24 を示している。

【0045】

図 4 は、例えば研磨スラリー流入口 17 a と研磨スラリー流出口 17 b とを有する容器内に本発明のキレート繊維を充填して構成した金属イオン除去装置 24 の上流側に、研磨部分や装置から発塵した粒子を除去したり、スラリーを使用前と同じ粒度分布に整えるためのフィルター 26 を設置したものである。

【0046】

図 5 は、上流側に本発明のスラリー精製用キレート繊維が充填されている金属

イオン除去装置 24 を、下流側に研磨部分もしくは装置から発塵した粒子を除去したり、スラリーを使用前と同じ粒度分布に整えたり、あるいは金属イオン除去装置 24 から発塵する粒子を除去したりするためのフィルター 26 を設置したものである。

【0047】

図 6 は、上流側に研磨部分や装置から発塵した粒子の除去やスラリーを使用前と同じ粒度分布に整えるためのフィルター 26 a を設置し、中段に本発明のスラリー精製用キレート繊維が充填されている金属イオン除去装置 24 を、下流側に研磨部分や装置から発塵した粒子を除去したり、スラリーを使用前と同じ粒度分布に整えたり、金属イオン除去装置 24 から発塵する粒子を除去したりするためのフィルター 26 b をそれぞれ設置したものである。

【0048】

本発明においては、精製前の研磨スラリーの pH に対して、精製後の研磨スラリーの pH 変化を抑制する方法として研磨スラリーが酸性の場合は、本発明のキレート形成性繊維中の金属キレート形成能を有する官能基を酸型（H 型）とし、精製する研磨スラリーがアルカリ性の場合は、キレート形成性繊維中の金属キレート形成能を有する官能基をアルカリ金属塩またはアンモニウム塩とする方法や、さらに、本発明のキレート形成性繊維中の金属キレート形成能を有する官能基の末端基を精製する研磨用スラリーを支配している酸型、あるいはアルカリ金属塩またはアンモニウム塩と同一とする方法により、異なる種類の酸、あるいはアルカリ金属塩の増加を防止しながら精製後の研磨用スラリーの pH 変化を抑制することができる。

【0049】

しかしながら、さらなる pH 調整精度の要求や、キレート形成性繊維の能力が何らかの理由で低下し pH が変動した場合のバックアップとして、精製後の研磨スラリーの pH 変化を抑制するために、例えば、図 7 に示したような装置を使用することができる。

【0050】

すなわち、図 7 は、精製後の研磨用スラリーの pH 変動を抑制する装置を使用

した本発明の他の実施形態を示したものである。

同図において、金属イオン除去装置 24 の研磨スラリー流入口近くおよび研磨スラリー流出口近くに、それぞれ pH 測定器 27 a、27 b が設置され、これらの pH 測定器 27 a、27 b の測定値から、図示を省略した制御部により、必要な pH 調整剤の注入量が求められ、その結果に基づいて、金属イオン除去装置 24 と pH 測定器 27 b 間に設置した pH 調整用ポンプ 28 により、フィードフォワード制御もしくはフィードバック制御で pH 調整剤が定量注入手段 28 a を介して配管ライン 17 へ注入されて、精製後の研磨用スラリーの pH 変動が抑制される。符号 29、30 は、試料採取弁である。

【0051】

図 8～11 は、本発明に用いられる金属イオン除去装置 24 におけるキレート繊維の充填形態を示したものである。

【0052】

図 8 および図 9 は、本発明に用いられるキレート繊維 31 を容器 32 に充填し、キレート繊維流出防止用の多孔のプレート 33 によって配管内にキレート繊維 31 が流出しないように構成したモジュールを示したものである。なお、多孔のプレート 33 に代えてストレーナを用いるようにしてもよい。これらの図で、図 8 は接触分離効率の良い上向流通水とした場合であり、図 9 は通液に伴う圧力損失の少ない下向流通水とした場合であるが必要に応じて任意に選択可能である。

【0053】

本発明において、半導体研磨用スラリー精製用キレート繊維は、1 種類を単独で使用することも可能であるが、処理する半導体研磨用スラリーの性状および捕捉する金属の種類に応じて、前記した、異なるキレート形成性官能基あるいは異なる繊維基材・形状のものを二種類以上組み合わせて使用することができる。

【0054】

この場合、例えば図 10 に示すように、キレート形成性官能基が異なるキレート繊維、繊維基材あるいは形状が異なるキレート繊維を交互に積層したり、図 11 に示すように混合して使用することも可能である。同図において、31 a、31 b は、それぞれ異なるキレート繊維を示している。

【0055】

図12は、研磨スラリータンク（容器）12aに、短繊維状のキレート繊維31を入れ、攪拌器34（またはエアレータ）で攪拌して流動展開させ、研磨スラリー供給管17の研磨スラリー吸込み口19にはストレーナ35を装着して、研磨スラリー供給管17にキレート繊維31が吸い込まれないようにしたものである。

【0056】

図13は、研磨スラリー供給管17の研磨スラリー吸込み口19にはストレーナ35を装着する代わりに、配管17の中間にフィルター36を設けて金属イオン除去装置24に短繊維状のキレート繊維31が入らないようにしたものである。図14は、研磨スラリータンク（容器）12aの下部にキレート形成性繊維を通液可能なシート状もしくはフェルト状に加工したフィルタ37を配置し、このフィルタ37を介して半導体研磨スラリー20を研磨スラリー供給管17に吸い込ませることにより、金属イオンの除去効率を高めるとともに短繊維状のキレート繊維31が研磨スラリータンク（容器）12a外に出ないようにしたものである。

【0057】

【実施例】

次に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えることも可能である。

【0058】

実施例1～7

（半導体シリコンウェーハの製造における研磨スラリー精製用素材と研磨スラリー中の金属除去性能）

図1に示した装置の研磨スラリータンク12に、研磨スラリーを模擬した3重量%コロイダルシリカ原液を超純水にて10倍に希釈したスラリー20を貯留した。このスラリーの金属不純物濃度は、特にシリコンウェーハに対する汚染による障害の大きい鉄、銅、ニッケルがともに0.01ppbであった。

【0059】

このスラリー 20 に、製造装置や環境からの汚染を想定して鉄、銅、ニッケルを 30 p p b から 50 p p b になるように添加し十分に攪拌してスラリー 20 中に均一に分散させた。

【0060】

一方、研磨スラリー供給管 17 の中間部には、表 1 に示した各種のキレート繊維を充填した金属イオン除去装置 24 をそれぞれ並列に接続させた。

【0061】

【表 1】

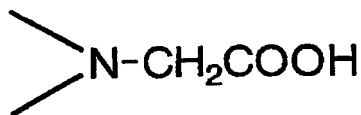
	官能基	基材	形態
比較例 1	イミノ酢酸	ジビニルベンゼン-スチレン共重合体	ビーズ
実施例 1	イミノ酢酸	ポリビニルアルコール+ポリエチレンイミン	繊維
比較例 2	イミノ酢酸	ジビニルベンゼン-スチレン共重合体	ビーズ
実施例 2	イミノ酢酸	ポリビニルアルコール+ポリエチレンイミン	繊維
比較例 3	イミノ酢酸	ジビニルベンゼン-スチレン共重合体	ビーズ
実施例 3	イミノ酢酸	セルロース	繊維
比較例 4	アミトキシム	ジビニルベンゼン-スチレン共重合体	ビーズ
実施例 4	アミトキシム	ポリアクリロニトリル	繊維
比較例 5	アミノリン酸	ジビニルベンゼン-スチレン共重合体	ビーズ
実施例 5	アミノリン酸	ポリビニルアルコール+ポリエチレンイミン	繊維
比較例 6	チオカルボン酸	ジビニルベンゼン-スチレン共重合体	ビーズ
実施例 6	チオカルボン酸	ポリビニルアルコール+ポリエチレンイミン	繊維
実施例 7	イミノ酢酸+アミノリン酸	ポリビニルアルコール+ポリエチレンイミン	繊維

【0062】

表 1 中の官能基と基材の分子構造は次の通りである。

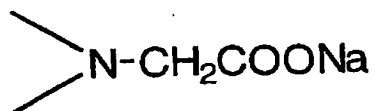
(イミノ酢酸：H 型)

【化 1】



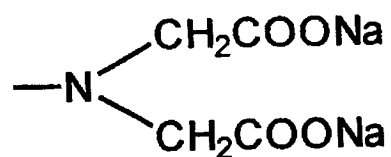
(イミノ酢酸：Na 型)

【化2】



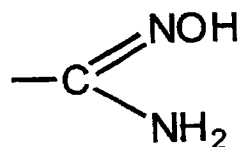
(イミノ二酢酸)

【化3】



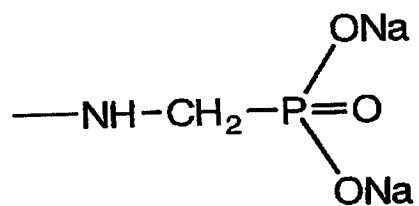
(アミドオキシム)

【化4】



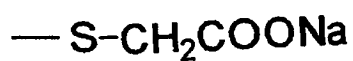
(アミノリン酸)

【化5】



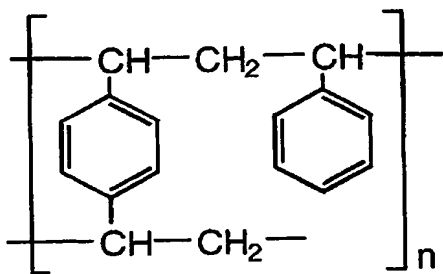
(チオカルボン酸)

【化6】



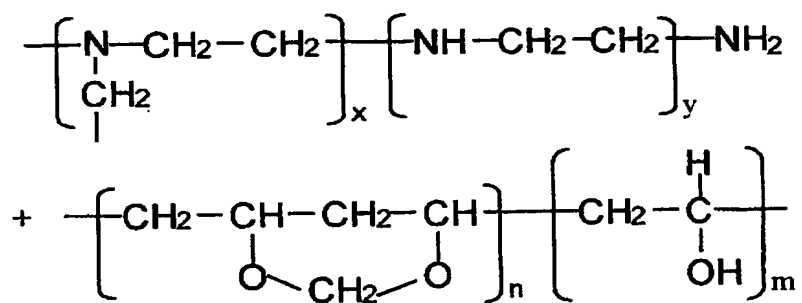
(ジビニルベンゼン-スチレン共重合体) [ビーズ]

【化7】



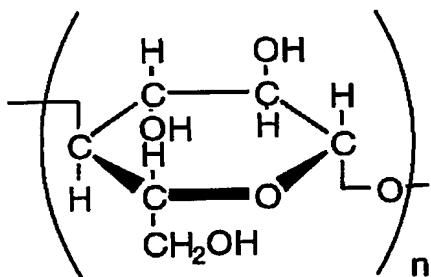
(ポリビニルアルコール+ポリエチレンイミン)

【化8】



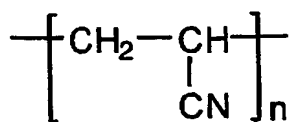
(セルロース)

【化9】



(ポリアクリロニトリル)

【化10】



【0063】

なお、キレート繊維は、全て単繊維径0.1mm、長さ1mm、アスペクト比10の短繊維型で、銅のキレート量は一律に0.8mmol/g-fiber-dryのものをを用いた。また、比較例1～6として示したものは、キレート繊維に代えてビーズ状キレート樹脂を用いて実施例と同じ条件下で金属イオンの除去性能を測定したものである。比較例で使用したビーズ状キレート樹脂は有効径0.5mmの球状で銅のキレート量が0.8mmol/g-resin-dryのものである。

【0064】

実施例1は、アミノカルボン酸類を代表するものとしてイミノ酢酸だけが末端基により除去性に違いがでるため末端基をH型としたものを比較のために示したもので、実施例7は、イミノ酢酸とアミノリン酸の繊維を重量比で1対1となるように混合した例である。

【0065】

使用した金属イオン除去装置24のモジュールは、直径75mm、長さ500mmの円筒径の密閉可能な容器であり、図8のようにスラリーを上向流で通液させて使用した。モジュールへの通液は全量1回とし、通水流速は空間速度(Space velocity: SV)は、40h⁻¹とした。

【0066】

次に、各々の金属イオン除去装置24に前記金属を添加した研磨スラリー21を通液して、pH、ナトリウム、鉄、銅、ニッケルの濃度を測定した。結果を表2に示す。

【0067】

【表2】

	官能基	基材	形態
実施例8	イミノ酢酸	ポリビニルアルコール+ポリエチレンイミン	繊維
実施例9	アミノリン酸	ポリビニルアルコール+ポリエチレンイミン	繊維
実施例10	グルカミン	セルロース	繊維
実施例11	エチレンジアミン	ポリアミド	繊維
実施例12	イミノ酢酸+エチレンジアミン	ポリビニルアルコール+ポリエチレンイミン	繊維

【0068】

以上の実施例および比較例からわかるように、どの金属もビーズ状樹脂と繊維と比較すると繊維の除去性の方が圧倒的に高くなっていることがわかる。また、官能基がイミノ酢酸どうしで末端基がH型とNa型で比較すると、Na型の方がH型に比べてpHやNa濃度の変動もなく、しかも、鉄、銅、ニッケルの除去性も高いことがわかる。さらに、繊維基材に固定化された官能基の種類ごとに金属の除去性を比較すると、官能基の種類によって選択性があり、除去性の一つの目標である金属濃度0.5ppb未満を一つの種類の官能基だけで鉄、銅、ニッケルの3種類ともに達成することは難しいが、例えば、鉄、ニッケルの除去性の優れているアミノリン酸の繊維と銅、ニッケルの除去性の優れているイミノ酢酸の繊維とを、例えば、重量比で1対1となるように混合して装填した場合には、鉄、銅、ニッケルの全ての金属濃度を0.5ppb未満とすることができ、pHやナトリウムの変動もなくすることができる。

【0069】

実施例8～12

(半導体デバイス製造のCMP工程における研磨スラリー精製用素材と研磨スラリー中の金属除去性)

図1の装置で、Siウェーハ上にデバイスを製造する工程において、銅、タングステン等で構成されている金属配線の研磨を目的にCMP工程を行った。この時の研磨スラリータンク12の研磨スラリーの量は、50リットルであり、研磨前の銅、タングステンの濃度は1ppm以下、鉄は研磨助剤として60ppm添加されていた。金属イオン除去装置24にキレート繊維を充填しないで研磨した後の研磨スラリー中のタングステンは200ppm、銅は12ppmまで濃度が上昇し、pHは、2.3と酸性になっていた。

【0070】

次に、金属イオン除去装置24に、各種の研磨スラリー精製用素材47を充填し、各半導体研磨スラリー用素材ごとに研磨スラリー供給管17の途中に設置した三方弁22を用いて、半導体研磨スラリーの全てを、研磨スラリータンク12に戻るバイパス管23を経由して研磨スラリータンク12へ戻し、これを3回循

環させた後、研磨スラリー中の各金属の濃度を測定した。なお、各々のフェルト状キレート形成繊維の種類を変えて試験をするごとに、タンク及び装置系内の研磨スラリーは全て更新し金属濃度等の条件を同じとした。

【0071】

半導体研磨スラリー精製用素材のキレート繊維の官能基としては、アミノカルボン酸類の代表例としてイミノ酢酸、リン酸類の代表例としてアミノリン酸、ヒドロキシルアミン類の代表例としてグルカミン、アミン類の代表例としてエチレンジアミンの官能基を有するものを使用し、末端基はH型とした。繊維基材は表3に記載のものを使用した。

【0072】

【表3】

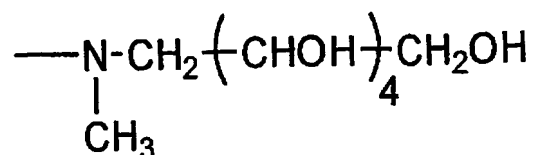
	pH	Na		Cu		Ni		Fe	
		ppb	変動率(%)	ppb	除去率(%)	ppb	除去率(%)	ppb	除去率(%)
通液前	10.5	9.0×10^5	-	50	-	40	-	35	-
比較例1	9.4	5.0×10^4	44	40	20	23	43	22	37
実施例1	8.1	1.2×10^4	87	14	72	12	70	9	74
比較例2	10.5	9.0×10^5	0	34	32	8.6	79	29	17
実施例2	10.5	9.0×10^5	0	<0.5	>99	<0.5	>99	1.8	95
比較例3	10.4	8.4×10^5	0.7	43	14	10	75	33	5.7
実施例3	10.4	8.4×10^5	0.7	13	74	<0.5	>99	6.7	81
比較例4	10.4	9.0×10^5	0	31	38	5.2	87	17	51
実施例4	10.4	9.0×10^5	0	0.7	99	0.6	99	0.8	98
比較例5	10.5	9.0×10^5	0	32	36	3	83	8	77
実施例5	10.5	9.0×10^5	0	0.7	99	<0.5	>99	<0.5	>99
比較例6	10.5	9.0×10^5	0	38	24	10	75	33	5.7
実施例6	10.5	9.0×10^5	0	0.8	98	<0.5	>99	0.9	97
実施例7	10.5	9.0×10^5	0	<0.5	>99	<0.5	>99	<0.5	>99

【0073】

表3中のグルカミン、エチレンジアミンおよびポリアミドの分子構造は次の通りである。

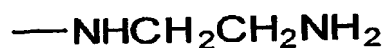
(グルカミン)

【化11】



(エチレンジアミン)

【化12】



(ポリアミド)

【化13】



【0074】

このキレート繊維は、全て単繊維径が0.5mm、長さが100cm、アスペクト比が200の長繊維型をフェルト状に編みこんだものとした。該キレート形成繊維の銅のキレート量が一律に0.8mmol/g-fiber-dryのものを、図14に示したように直径50cmのスラリータンク12の下部に装填した。装填されたキレート形成繊維の厚さは30cm、装填量は2000gである。なお、研磨スラリータンク12に対する研磨スラリー通液量は5l/minとした。ここでの目的は、銅、タングステンを研磨前の1ppm未満まで除去し、鉄は60ppmに維持することにある。

【0075】

次に、各々の金属イオン除去装置24に前記金属を添加した研磨スラリー21を通液して、pH、タングステン、銅、鉄、の濃度を測定した。結果を表4に示す。

【0076】

【表 4】

	pH	W		Cu		Fe	
		ppm	除去率(%)	ppm	除去率(%)	ppm	除去率(%)
研磨前	2.3	<1	-	<1	-	60	-
通液前	2.3	200	-	12	-	60	-
実施例8	2.3	120	40	<1	>92	57	5
実施例9	1.8	<1	>99	<1	>92	<1	>98
実施例10	2.3	<1	>99	<1	>92	<1	>98
実施例11	2.3	<1	>99	10	17	58	3.3
実施例12	2.2	<1	>99	<1	>92	58	3.3

【0077】

この実験結果から、イミノ酢酸型はタングステンや鉄よりも銅の除去性が高く、アミノリン酸型、グルカミン酸型は全ての金属に対して除去性が高く、エチレンジアミン型は鉄、銅の除去性が悪いがタングステンの除去性が良いことがわかった。このような各キレート繊維の特質を考慮して、イミノ酢酸型とエチレンジアミン型の長繊維型研磨スラリー精製用素材をそれぞれ厚さ3mmのシート状に加工し、これを各々50枚を交互に重ね、全て重ねた厚さが30cmとなるようにした（イミノ酢酸型とエチレンジアミン型の重量比1対1）。この半導体研磨スラリー精製用素材を用いて、再度同じ条件で半導体研磨スラリーの精製を行ったところ、銅、タングstenは研磨前の1ppm未満となり、鉄は60ppmに近いほぼ所望の濃度とすることができた。

【0078】

【発明の効果】

以上の実施例からも明らかなように、本発明の半導体研磨スラリー精製用素材は、従来の樹脂テープタイプのものと比べて有効な表面積が非常に大きくキレート形成性官能基を導入した場合に、金属イオンとの接触効率が高いことから、金属イオンの捕捉速度が非常に高い非常に金属除去性能に優れている。

【0079】

また、長繊維のモノフィラメント、マルチフィラメント、短繊維の紡績糸あるいはこれらを織物状や編物状に製織もしくは製編した布帛、さらには不織布であ

ってもよく、また2種以上の繊維を複合もしくは混紡した繊維や織・編物を使用することもできるので、容器に充填して通液したり、容器内に被処理液とともに流動させたり、種々の形態で使用して装置設計の自由度を大きくすることができる。また、官能基、繊維基材あるいは形態の異なるものを組み合わせて使用することにより、除去性に選択性をもたせることもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態である半導体ウェーハの研磨装置を概略的に示した図。

【図2】 本発明の他の実施形態である半導体ウェーハの研磨装置の要部を概略的に示した図。

【図3】 本発明の実施形態に用いられる金属イオン除去装置の構成を示す図

。

【図4】 本発明の実施形態に用いられる金属イオン除去装置の構成を示す図

。

【図5】 本発明の実施形態に用いられる金属イオン除去装置の構成を示す図

。

【図6】 本発明の実施形態に用いられる金属イオン除去装置の構成を示す図

。

【図7】 本発明の他の実施形態における精製後の研磨用スラリーのpH変動を抑制する装置を示した図。

【図8】 本発明の実施形態におけるキレート繊維の充填形態を示した図。

【図9】 本発明の実施形態におけるキレート繊維の充填形態を示した図。

【図10】 本発明の実施形態におけるキレート繊維の充填形態を示した図。

【図11】 本発明の実施形態におけるキレート繊維の充填形態を示した図。

【図12】 本発明の実施形態におけるキレート繊維の使用形態を示した図。

【図13】 本発明の実施形態におけるキレート繊維の使用形態を示した図。

【図14】 本発明の実施形態におけるキレート繊維の使用形態を示した図。

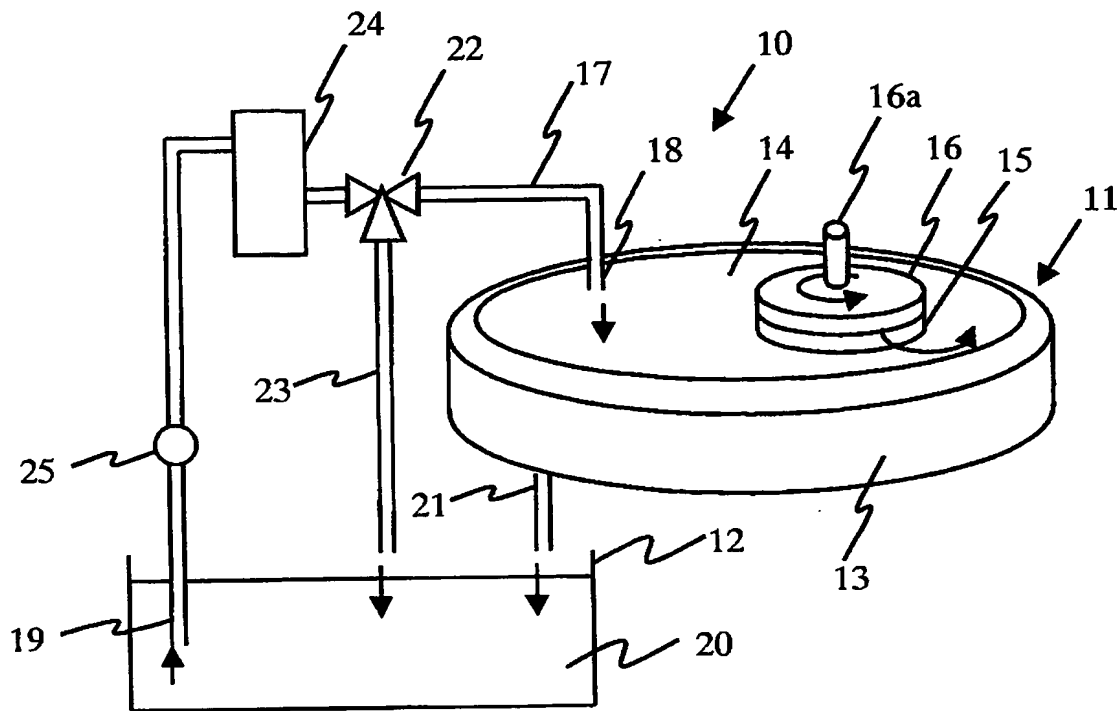
【符号の説明】

10……半導体ウェーハの研磨装置、11……研磨装置本体、12……研磨ス

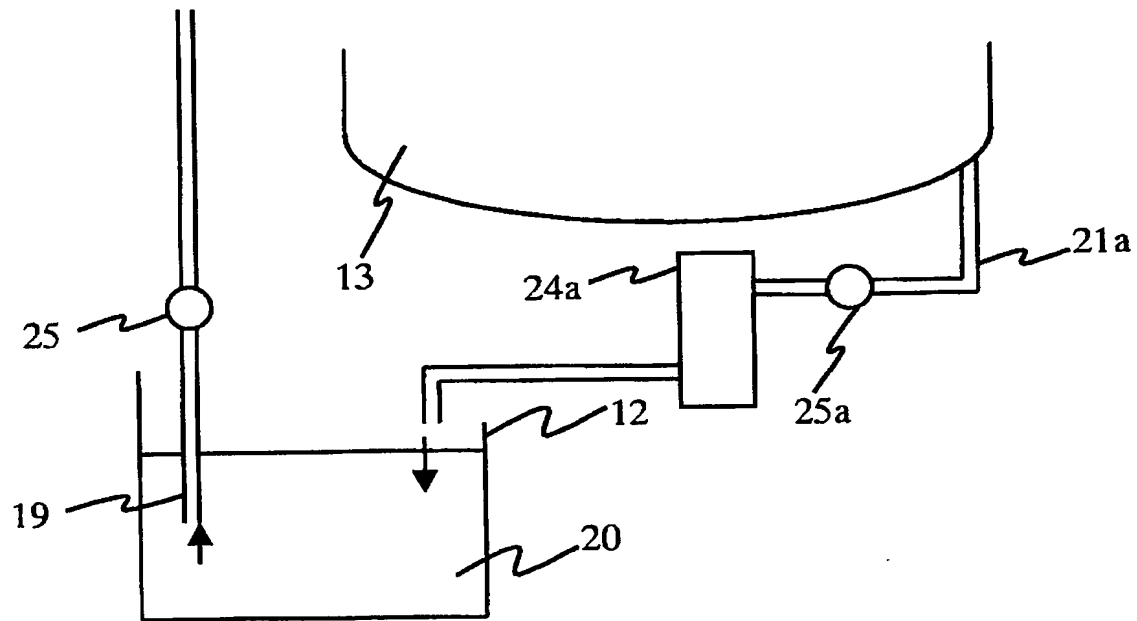
ラリータンク、1 3 ……研磨スラリーの受け皿、1 4 ……常磐、1 5 ……ウェーハ、1 6 ……押圧部材、1 7 ……研磨スラリー供給管、2 0 ……研磨スラリー、2 1 ……受研磨スラリー回収管、2 2 ……三方弁、2 3 ……研磨スラリーバイパス管、2 4 ……金属イオン除去装置、2 5 ……ポンプ、2 6 ……フィルター

【書類名】 図面

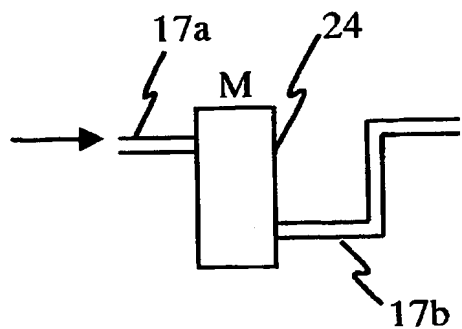
【図 1】



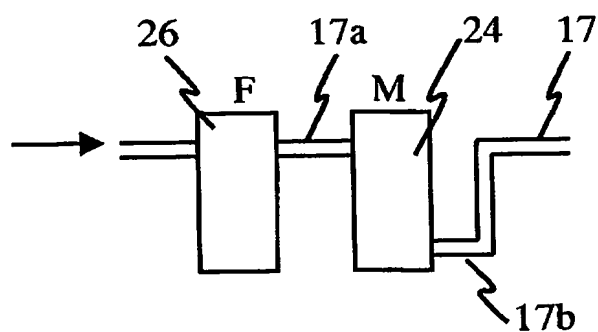
【図 2】



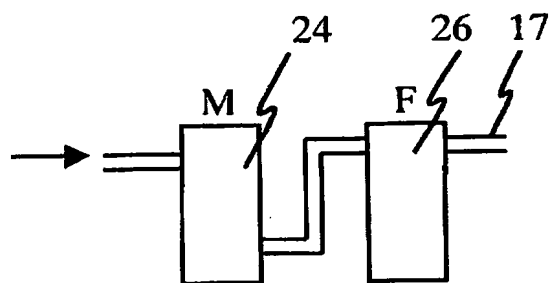
【図 3】



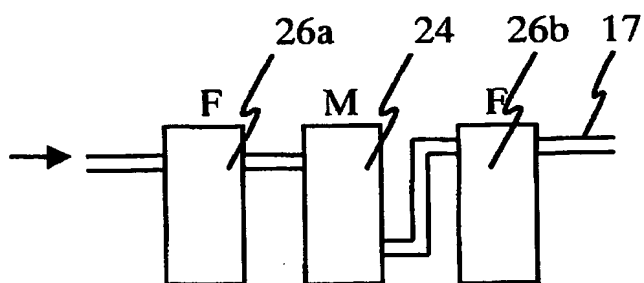
【図 4】



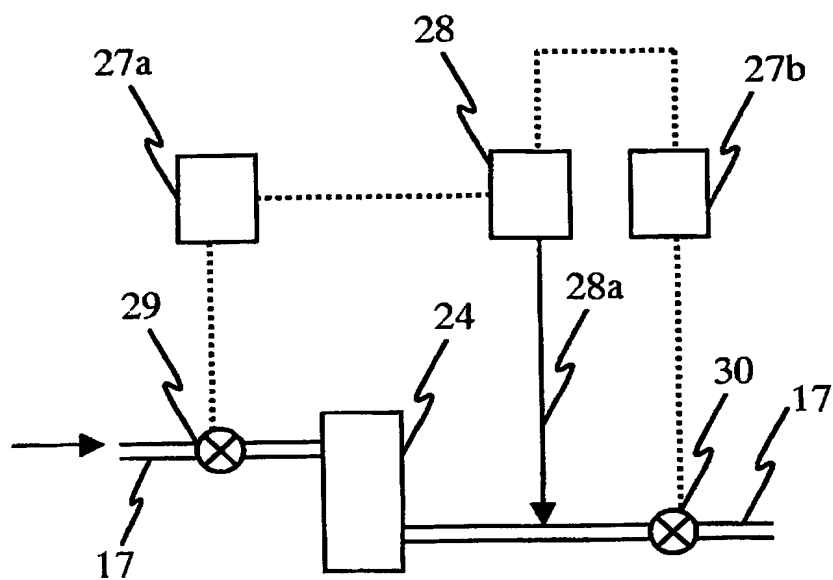
【図 5】



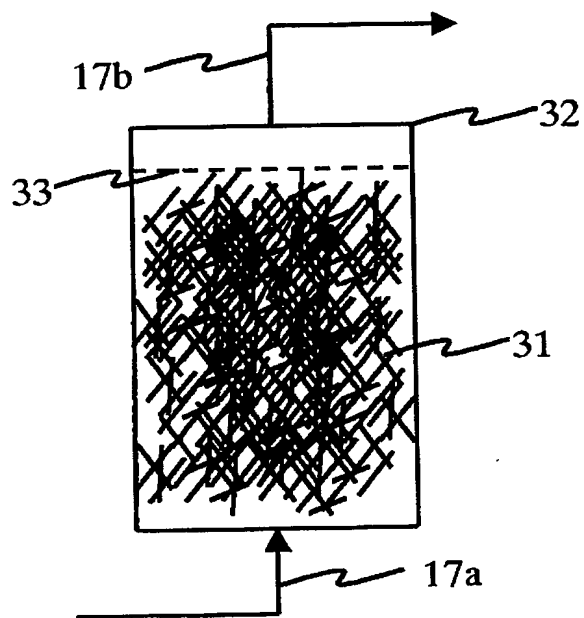
【図 6】



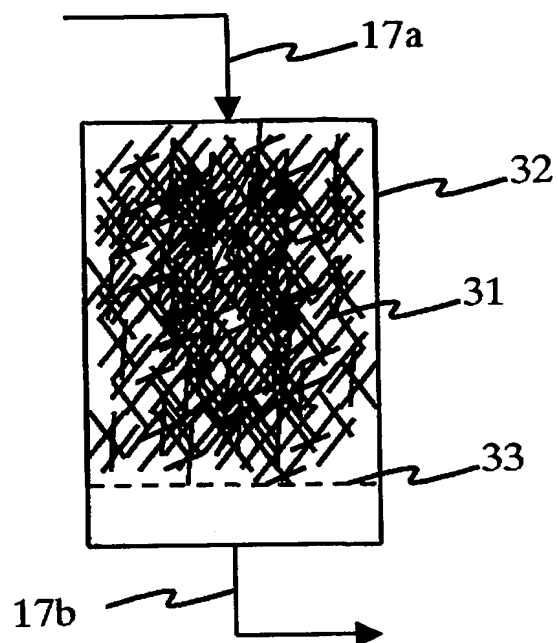
【図 7】



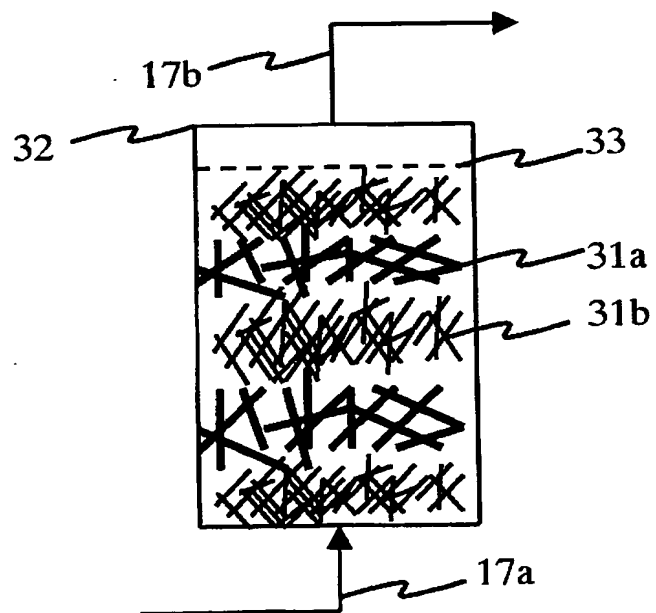
【図 8】



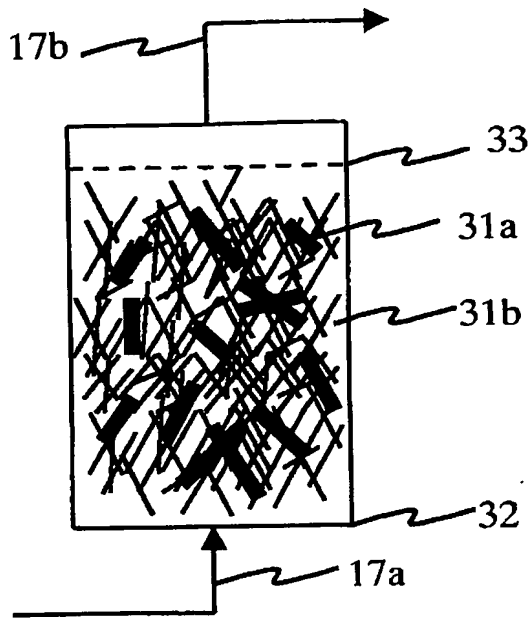
【図 9】



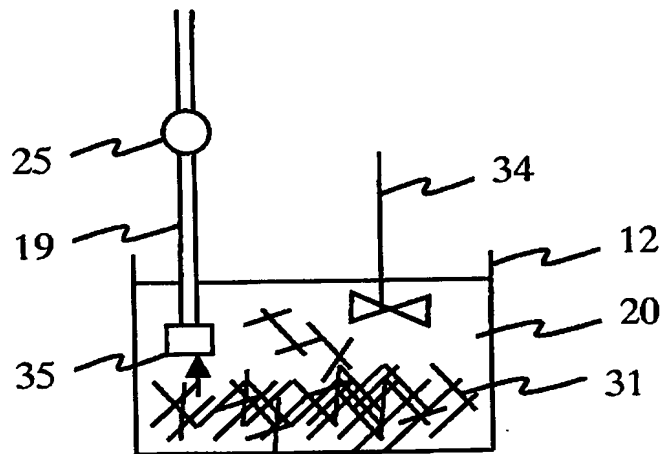
【図 10】



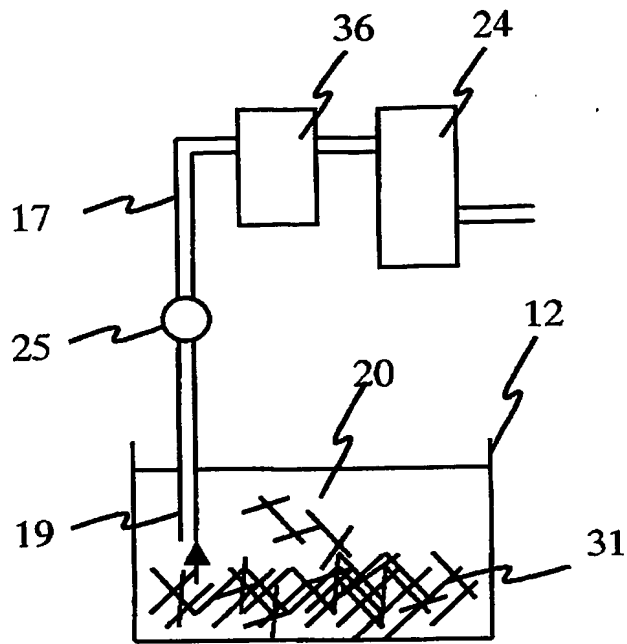
【図 1 1】



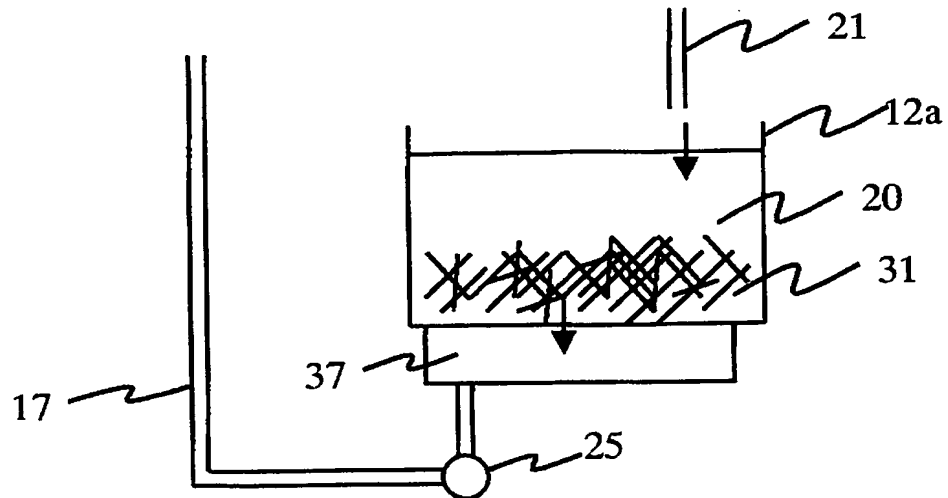
【図 1 2】



【図 13】



【図 14】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 pHを変化させることなく、効率よく研磨スラリーを精製し、被処理対象への金属汚染を可及的に防止するとともに、研磨スラリーのリサイクル使用を支障なく遂行し得る半導体研磨スラリー精製用素材、半導体研磨スラリー精製用モジュールおよびそれを用いた研磨用スラリーの精製方法を提供すること。

【解決手段】 この繊維基材の少なくとも表面に、金属キレート形成能を有する官能基が固定化されていることを特徴としている。この半導体研磨スラリー精製用素材は、たとえば、研磨スラリーの流入口および流出口を備えた容器内に研磨スラリーの流れが通過可能に内装して用いられる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 7 4 5 8 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 4 5 5 3 1]

1. 変更新月日

1 9 9 2 年 1 2 月 2 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

神奈川県厚木市岡田二丁目 9 番 8 号

氏 名

野村マイクロ・サイエンス株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 7 4 5 8 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 5 0 4 6 9 1 9]

1. 変更年月日

1 9 9 5 年 3 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区道修町 2 丁目 4 番 7 号

氏 名

丸善薬品産業株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 7 4 5 8 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 3 4 9 3 6]

1. 変更新月日

1 9 9 0 年 9 月 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋 3 丁目 1 番 2 号

氏 名

株式会社ニチビ

特願 2 0 0 3 - 0 7 4 5 8 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 2 2 1 1 1 9 4]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 1 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪市阿倍野区旭町 1 丁目 2 番 7 - 1 1 0 2 号

氏 名

キレスト株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 7 4 5 8 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 6 1 4 8 6 2 9]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 1 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪市阿倍野区旭町 1 丁目 2 番 7 - 1 1 0 2 号

氏 名

中部キレスト株式会社

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox